

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

711 422 (3)

(8)20300540158



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平3-115535

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)5月16日

C 22 日 59/00  
8/04

7619-4K  
7730-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 希土類金属の酸素低減方法

⑮ 特 題 平1-250701

⑯ 出 願 平1(1989)9月28日

⑰ 発 明 者 土 屋 弘 雄 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社内

⑱ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 並川 啓志

明 和 書

1. 発明の名称

希土類金属の酸素低減方法

2. 特許請求の範囲

(1) 表面が少なくともY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にモル比で20%以下のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaOの一つ以上を混合した酸食性を有する物質からなる容器を用いて真空中で溶融処理を行うことを特徴とする希土類金属の酸素低減方法。

(2) 第1項において、容器が既用の材料の表面にプラズマ溶射法を用いて材料の皮膜を形成したものであることを特徴とする希土類金属の酸素低減方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、表面が酸食性を有する物質からなる容器を用いた希土類金属の酸素低減方法に関する。

従来の技術

希土類金属は、磁性材料・超合金など各種の

新素材の原料として重要である。これらの新素材関係の用途においては、微量の不純物が材料の品質を著しく損なうことが多く、このため希土類金属やその合金の製造・処理の過程では汚染の防止のために配慮する必要がある。例えば、希土類金属の加熱・溶解処理は真空中または高純度の不活性ガス中で行われる。しかし、希土類金属は強い活性があり、金属の溶解・鑄造の過程でルツボ材料と反応してルツボを侵食すると同時にそれ自身が汚染される問題があった。

従来、こうした侵食性の強い金属を溶解するための材料としては、MgO、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの還元されにくい酸化物が用いられてきた。

発明が解決しようとする課題

しかし、これらの材料を用いても希土類金属などによる侵食を十分に防ぐことはできず、酸素が微量あるいは溶解処理をした金属に侵入するため高い品位の製品が得られなかった。

以上の問題を解決する方法として、以下の発明を行った。

特開平3-115535(2)

(2)

発明の要旨

即ち、本発明は、(1)表面が少なくともY、O、またはY、O、にモル比で20%以下のAl、O、MgO、CaOの一つ以上を混合した耐食性を有する物質からなる容器を用いて真空中で焼結処理を行うことを特徴とする希土類金属の焼結低減方法、および(2)上記(1)において、容器が既用の材料の表面にプラズマ密封法を用いて材料の皮膜を形成したものであることを特徴とする希土類金属の焼結低減方法に関する。

問題を解決するための手段及び作用

以下に、発明の内容を説明する。

本発明で対象とする金属とは、希土類金属および希土類金属を主成分とする合金(ミッシュメタルを含む)等である。

上記の問題を解決する方法として、発明者は希土類金属に対して耐食性を有する材料としてY、O、を利用した。希土類金属の酸化物、特にY、O、は、それ自身が焼結との親和力の強い元素の酸化物であるため、希土類金属との反応性が強

て小さい。この耐食材料は、それ自身を単独で活性金属の処理用容器として用いるか、またはこれを適宜用いられている成形が容易で安価なセラミック材料、例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOなどからなる容器の表面に皮膜を形成して容器材料に耐食性を与えて用いる。この皮膜形成による方法は、特にY、O、のように高価な原料を利用する場合に有用である。

耐食性材料としては、Y、O、またはY、O、にモル比で20%までのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaOを混合した物質が使用できる。ここで、利用する耐食性材料を希土類酸化物の中のY、O、に限定するのは、その他の希土類元素の酸化物は焼結から容易までの間で結晶構造が変化するため、およびY、O、が最も反応性が小さいためである。Y、O、にはその焼結性・密付けする下地の材料との接着性や密着性・熱膨張率の整合性向上のため上記のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaOを加えるのが好ましい。ただし、これらの耐食性の劣る酸化物を多量に混合すると、材料そのものの耐食性が著しく損な

れるので、これらの混合量は20mol%以下にとどめる必要がある。また、これら以外にも焼結性を向上させる酸化物はあるが、耐食性・価格などの点で不適当である。

ここで、焼結体単体を容器に用いる場合について、以下に詳述する。

焼結体を用いる場合、致密な焼結体を製造するには、粉末として平均粒径10μm以下、望ましくは1μm以下の微粉末を利用するのがよい。粉末は、通常の加圧成形ないしは冷間静水圧成形により圧縮成形する。焼結の温度は希土類酸化物に添加する助剤の種類や量により異なるが少なくとも1400℃以上、好ましくは1700℃以上とする。

また、製膜の場合は次の通りである。

セラミックの膜を形成する方法としては、①スパッタ、②CVD、③スラリーの塗布後の焼結、④プラズマ密封などが考えられる。しかし、これらの方法のうち①から③には、厚い膜のある膜を作りにくい、ルツボの内面に付けにくい、膜厚

密度が低い、スラリー付着強度が小さいなどの問題があった。

この発明では、アルミナなどの比較的耐食性がある既用のセラミック材料からなるルツボの内面に上記の耐食性材料の皮膜をプラズマ密封により形成する方法を用いた。ここで、プラズマ密封を利用する利点としては、①ある程度複雑な形状の容器表面にも膜付け可能、②大型化可能、③高圧成形、④十分な厚さの膜付け、⑤付着強度が高い、⑥高融点セラミックへの応用可能、などが挙げられる。

プラズマ密封する粉末としては、平均粒径が100μm未満好ましくは30~50μmの範囲で球形に近い粒子からなる流動性のよいものを使う。密封する下地の材料は、密封や活性金属の処理の温度や熱ショックに耐えるものであれば限定されないが、仮に耐食性皮膜が剥がれても下地が活性金属にある程度耐える材料、例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOがよい。膜の厚さは、50μmから1mmの範囲、より好ましくは200~300μmが適当

特開平3-115535 (3)

である。50 $\mu$ m未満では強度が小さく、1mmを超えると成形時に溶接に時間がかかるようになるので、実用的でない。

〈実施例1〉

平均粒径4 $\mu$ mのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に4wt% (約8mol%)のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を加え1700℃で3時間焼結し、密度99%( $d=4.87$ )の内径30mmの内筒を形成した。これを用いてミッシュメタルを真空中で溶解したが表に示したように原料に対し酸素含有率の増加はわずかであった。

〈実施例2〉

内径35mmのMgO円筒型をつばの内筒表面にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2Arプラズマ溶射して厚さ0.2mmの皮膜を作った。これを用いてミッシュメタルを真空中で溶解したが、表に示したように原料に対し酸素含有率の増加はわずかであった。

〈比較例〉

内径30~35mmのMgO型およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型円筒型をつばを用いてミッシュメタルを溶解した

(3) が、表に示したように原料に対し酸素含有率は大幅に増加した。

表1. 真空炉処理時のミッシュメタル中の  
酸素含有率の原料による差  
(1100℃×1時間加熱後)

項目	分析対象	酸素含有率 (ppm)
	原料ミッシュメタル	99
実施例1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240
実施例2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶射	210
比較例	MgO	200
比較例	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1900

発明の効果

(1) 本発明により、希土類合金の溶解または溶融処理において、処理中に酸素が侵入するのを防止できる。

(2) 製造したものをを用いることにより、空気に上記(1)の効果を得ることができる。

(3) 例えば、希土類系の水素吸蔵合金製造に本発明を利用して処理した低酸素の合金を用いれば、

水分の発生を抑え好ましい特性が得られる。

特許出願人 日本酸素株式会社  
代理人 弁護士(7569) 並川啓高